

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007762330

WPI Acc No: 1989-027442/198904

XRAM Acc No: C89-011919

XRPX Acc No: N89-020836

**Ink jet recording method - involves pretreating material with colourless organic cpd. contg. cationic gp(s), then applying ink contg. anionic dye**

Patent Assignee: RICOH KK (RICO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63299971	A	19881207	JP 87133442	A	19870530	198904 B
JP 2667401	B2	19971027	JP 87133442	A	19870530	199748

Priority Applications (No Type Date): JP 87133442 A 19870530

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63299971	A		15		
JP 2667401	B2	13	B41M-005/00		Previous Publ. patent JP 63299971

Abstract (Basic): JP 63299971 A

Ink jet recording method is effected by (i) applying colourless or light-coloured liq. contg. an organic cpd. having at least a cationic gp. in the molecule onto a recording material, (ii) then applying ink contg. an anionic dye onto the part applied with the pre-treating liq..

The colourless or light-coloured liquid contains wetting agent. Wetting agent is nonionic surfactant, anionic surfactant, cationic surfactant and/or fluorine-contained surfactant. The liquid contains polyhydric alcohol. PH of the liquid is 5-14. Surface tension of the ink is at most 50 dyne/cm. The anionic dye has -SO<sub>3</sub>-, -COO- or -O- as acidic group in the molecule. (Not claimed) Application amount of the cationic compound is 1/10-100 equivalent amount (more pref. 1/2 - 10 equivalent amount) of the anionic dye.

ADVANTAGE - Improves drying property, water resistance, light resistance, image contrast, and prevents ink nozzle blockage.

0/7

Title Terms: INK; JET; RECORD; METHOD; PRETREATMENT; MATERIAL; COLOUR; ORGANIC; COMPOUND; CONTAIN; CATION; GROUP; APPLY; INK; CONTAIN; ANION; DYE

Derwent Class: G05; P75

International Patent Class (Main): B41M-005/00

International Patent Class (Additional): B41J-003/04; C09D-011/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G02-A04A; G05-F

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-299971

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月7日

B 41 M 5/00  
B 41 3/04

1 0 1

A-7915-2H

Z-8302-2C

Y-8302-2C

Z-7513-2C

E-7915-2H

8721-4J

B 41 M 5/00  
C 09 I 11/00

P S Z

1 0 1

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット記録方法

⑮ 特 願 昭62-133442

⑯ 出 願 昭62(1987)5月30日

⑰ 発 明 者 有 賀 保 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑱ 発 明 者 村 上 格 二 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑲ 発 明 者 島 田 勝 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ㉑ 発 明 者 永 井 希 世 文 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ㉒ 発 明 者 上 村 浩 之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ㉓ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 ㉔ 代 理 人 弁 理 士 佐 田 守 雄 外 1 名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

インクジェット記録方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 記録媒体上に1分子当り2個以上のカチオン性を有する有機化合物を含有する無色又は淡色の液体を付着した後、その液体の付着部分に、アニオン染料を含有するインクを付着させて画像を形成せしめることを特徴とするインクジェット記録方法。

2. 前記無色又は淡色の液体が浸透剤を含んでいる特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

3. 前記浸透剤がノニオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤及び非荷電系界面活性剤からなる群より選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第2項記載の記録方法。

4. 前記無色又は淡色の液体が多価アルコールを含んでいる特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

5. 前記無色又は淡色の液体がpH 5~14以上である特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

6. 前記インクの表面張力が50dyne/cm以下である特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

7. 前記アニオン染料は分子中に-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-COO<sup>-</sup>又は-O<sup>-</sup>の酸性基を有するものである特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明はインクジェット記録方法に関し、詳しくは、ノズルからのインクの噴射に先立って記録媒体上にそのインクを良好に定着させるための無色又は淡色の液体を付着させるようにしたインクジェット記録方法に関する。

(従来技術)

インクジェット記録方法は(イ)高速記録が可能である、(ロ)記録媒体に非接触であるため記録媒体には普通紙をはじめ種々のものが使用可能である、(ハ)カラー記録が可能である、等の利点を有していることから近時

大い活用されている。

その一方で、このインクジェット記録方法はノズルの目詰りという問題が残されている。これを解決するには、ノズル先端部の形状、構造工夫を加えることの他に、染料として溶媒に対し溶解性の高いものがインクに使用されることが必要とされている。だが、一般に溶解性の高い染料をインクに使用すると得られる画像の耐久性（溶媒が水の場合は耐水性）が悪くなる傾向がある。

こうした欠陥を解消する手段として(1)記録紙に染料を定着するための材料をあらかじめ塗布しておく（特開昭56-86789号、特開昭55-14172号、特開昭56-84992号などの公報に記載）、(2)印字した画像に染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する（特開昭55-150313号公報に記載）等が提案されている。しかし、前記(1)の方法では記録媒体として特定の記録紙を用いる必要がある。前記(2)の方法では耐水性の問題は解決されるものの、

で使用する（特開昭52-53012号、特開昭56-8954号などの公報に記載）、(5)インク中に界面活性剤等インクの浸透性を高めるための化け物を添加してインクの表面張力を低下せしめる（特開昭55-65269号公報に記載）、(6)従来の表面張力の低いアルコール、ケトン等の有機溶媒を主体とするインクを用いる、(7)揮発性の溶媒を主体としたインクを用いる（特開昭55-66976号公報に記載）、(8)インクを循環使用する、等が提案されている。しかし、前記(3)(4)の方法では、前記(1)と同様、特定の記録媒体を用いる必要がある。前記(5)(6)の方法では乾燥性は確かに高まるものの、インクの媒体(キャリア)とともにインク中の染料も記録画像中に相当浸み込んでしまうため、染料が記録用紙の奥深くまで浸透しやすく、画像濃度が低下したり、画像の鮮明性が低下しやすいなどの不都合がみられる。また、記録表面に対する濡れ性が向上するためフェザリングが発生したり、解像

印字後の画像の乾燥性、画像の解像性、画像濃度などに対してはまったく又は僅かしか効果がないたため、記録媒体として適用されるものは可成り制限されてしまう。

また、これまでのインクジェット記録方法で使用されているインクによって一般のオフィスで使用されている記録用紙（記録媒体）に印字すると乾燥時間が遅く、記録用紙供給系でのオフセットによる地汚れや、スミアが発生したり、特にカラー記録の場合には記録用紙（記録媒体）の単位面積当りに付与させるインク量が多い（多色の重ねになることによる）ため、インクが不要の部分に流れ出して画像がにじんでしまう欠点がある。

かかる乾燥性の問題を解決するための手段として(3)サイズ剤を添加しないか又はその添加量を少なくした紙を記録媒体として使用する（特開昭52-74340号公報に記載）、(4)表面に白色顔料又は水溶性高分子材料を主成分としたコート層を設けた紙を記録媒体とし

力が低下する（表面方向にインクが拡がりドット径が大きくなる）などの不都合もみられる。前記(7)の方法では記録用紙へのインクの浸透が速まりそれと同時に記録用紙表面からの溶媒の蒸発も生じやすく速乾性は充足されるが、前記(6)と同様な不都合が認められるのに加えて、ノズル部での溶媒の蒸発による目詰りが生じやすい。前記(8)の方法ではインクの循環により溶媒が蒸発してインク組成が変化し印字操作が不能となったり、インク組成の変化を補償するための機構が複雑になるという欠陥をもち併せている。

更に、印字画像のシャープネスを向上する手段として(9)記録媒体上にあらかじめカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のポリマーの溶液を噴射してから印字する方法が提案されている（特開昭56-89595号公報に記載）。この(9)の方法によればシャープネスの向上効果は得られるが、ポリマー溶液が高粘度であるためそ

の溶剤自体の乾燥性が悪く、加えて印字したインクの乾燥性も通常の紙に印字した場合に比較して改善効果があまり認められないという欠点がある。

こうした実情を反映して、上記のごとき欠陥の生じないインクジェット記録方法の改善が望まれている。

#### (目的)

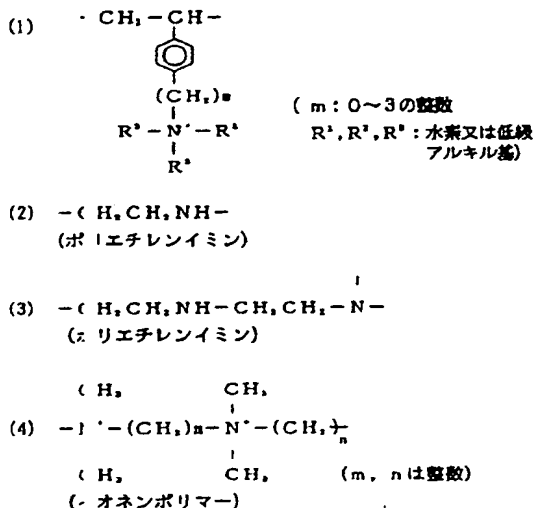
本発明はかかる要望にそったもので、印字後の画像の乾燥性、耐水性、耐光性、解像度、鮮明性、シャープネスなどを向上させ、更にその印字後の画像濃度を高めるとともにノズルの目詰りを防止し、プリンターの信頼性を高めるようにしたインクジェット記録方法を提供するものである。

#### (構成)

本発明のインクジェット記録方法は、記録媒体上に1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する無色又は淡色の液体を付着した後、その液体の付着部分に、

この有機カチオン性化合物における代表例としては(a)第一級、第二級、第三級及び第四級の窒素(アミン又はアンモニウム)、リン(オスホニウム)を分子鎖中あるいはベンゼン環として有する高分子化合物、(b)低分子量のカチオン性有機化合物がある。

前記(A)の具体例としては次のようなものがある。

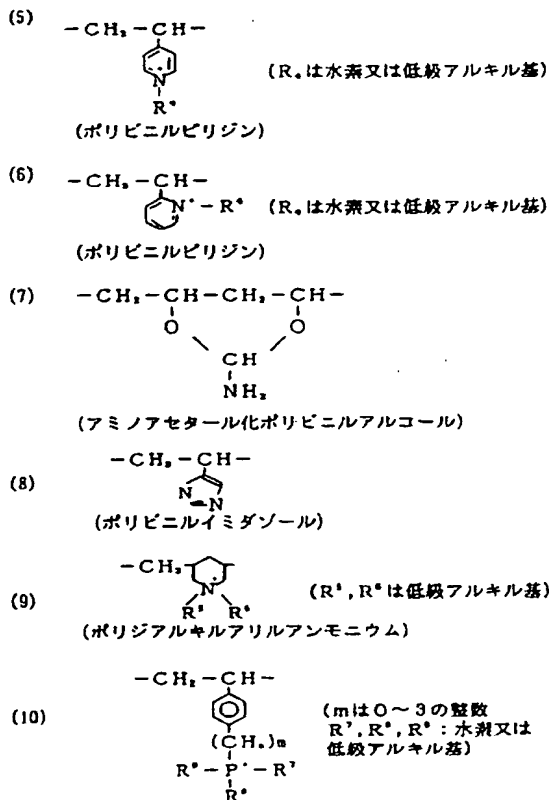


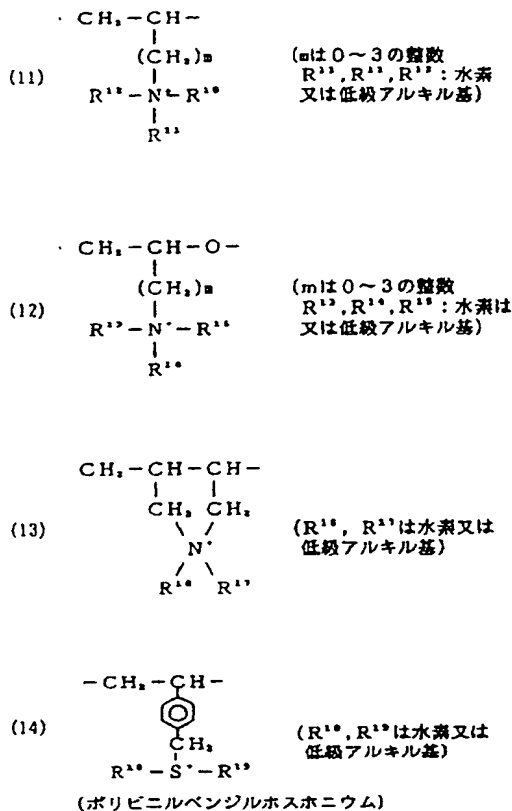
アニオン染料を含有するインクを付着させて画像を形成せしめることを特徴としている。

ちなみに、本発明者らは、記録媒体へのインクの付着に先立って、1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する無色又は淡色の液体(以降「有機カチオン性化合物含有溶液」と称することがある)を記録媒体に付着させ、続いて、その有機カチオン性化合物含有溶液の付着されたところに、アニオン染料を含有したインクを画像状に供給するようにすれば、前記カチオン性化合物におけるカチオン性基と前記染料中のアニオン性基とが結合して溶媒に不溶又は難溶の塩から形成される画像が得られることを確めた。本発明はそれに基づいてなされたものである。

以下に本発明方法をさらに詳細に説明する。

前述のとおり、本発明のインクジェット記録方法においては、まず記録媒体上に有機カチオン性化合物を含有する無色又は淡色の液体が付着される。





溶液)粘度が高くなり過ぎるという問題が生じる。本発明方法では好ましくは分子量10万以下のものが用いられる。特に好ましくは前記のカチオン性基を1分子中に5~200個含む分子量20000以下の化合物である。

上記(B)の具体例としては次のものがあげられる。

エチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、ピペラジン、1-(2'-アミノエチル)ピペラジン、1-(2'-アミノエチル)アジリジン、1-(2'-アミノエチル)ピロリジン、1-(2'-アミノエチル)ヘキサメチレンイミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、N, N'-ビス-(3-アミノプロピル)トレンシン、N-(3-アミノプロピル)ブトキシシン、1, 4-ジアザシクロヘプタン、1, 5-ジアザシクロオクタタン、1, 4, 11, 14-テトラアザシクロエイコサン、1, 10-ジアザシクロオクタデカン、1, 2-ジアミノプロパ

これらの高分子カチオン性化合物は塩酸塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩等の任意の酸との化合物として用いることができる。

上記の高分子カチオン性有機化合物の商品名としては、サンフィックス414、414-C555、555US、70、PRO-100(以上三洋化成社製)、プロテックス200、フィックスK、H、SK、MCL、FM(以上里田加工社製)、モーリンフィックスコンク3M(モーリン化学社製)、アミゲン(第一薬品工業社製)、エボミンP100(日本触媒社製)、フィックスオイルR737、E50(以上明成化学社製)、ネオフィックスRS(日華化学社製)、ポリアミンスルホン(日東紡績社製)、ポリフィックス601(昭和高分社製)、ニカフィックスD100(日本カーバイド社製)、レボゲンB(バイエル社製)、カイメン557(ディック・ハーキュレス社製)等が挙げられる。

なお、これらの高分子カチオン性化合物はあまり分子量が大きいと、溶解性が悪くなる。

ン-3-オール、1-アミノ-2, 2-ビス(アミノメチル)プロパン-1-オール、1, 3-ジアミノプロパン-2-オール、N-(2-オキシプロピル)エチレンジアミン、ヘプタエチレンオクタミン、ノナエチレンデカミン、1, 3-ビス(2'-アミノエチルアミノ)プロパン、トリエチレン-ビス(トリメチレン)ヘキサミン、1, 2-ビス-(3'-(2'-アミノエチルアミノ)プロピルアミン)エタン、ビス(3-アミノエチル)アミン、1, 3-ビス(3'-アミノプロピルアミノ)プロパン、sym-ホモスベルミジン等の脂肪族又は脂環式多価アミン類であり、これらの中でも1分子中に3個以上の窒素原子を有する化合物が本発明方法では特に好ましく用いられる。これは2個以下の窒素原子しかない化合物では染料と反応して不溶性の結合体を形成しにくいためである。また、フェニレンジアミン、トリアミノベンゼン、テトラアミノベンゼン、ペンタアミノベンゼン、ヘキサアミノベンゼン、2, 6-又は2, 5-ジアミノ-p



-ベンゾキノンジイミン、2,3,7,8-テトラアミノエナジン等の芳香族多価アミノ酸も用いられてよい。

これらの化合物の合成法については、BARTON, OLLI: "COMPREHENSIVE ORGANIC CHEMISTRY" Pergamon Press (1979)等に記載されている。

こうした有機カチオン性化合物の無色又は淡色の液体中の含有量に特に制限はないが、後から付与されるインクの染料のアニオン性基に対して1/10~100当量好ましくは1/2~10当量(単位面積の記録媒体に付与されるような濃度)で用いることが好適である。

有機カチオン性化合物含有溶液は、これが記録媒体に付与された後には速かに乾燥すること、特に高速で印字をする場合に要求される。また、印字されたインクも速かに浸透することが要求される。この要求を満足させるために透明な液体(有機カチオン性化合物含有溶液)自体および又はインクの記録媒体への浸透性を高めるための化合物を有機カチ

オン性化合物含有溶液に添加することが望ましい。

この浸透性を高めるための化合物(浸透剤)の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンアルキルソルビタンエステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、グリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤；アルキル硫酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、N-アシルアミノ酸塩類、アルキルスルホコハク酸塩類、アルキルリン酸塩類等の陰イオン系界面活性剤；ベンザルコニウム塩類などの第四級アミン類等の陽イオン系界面活性剤；

パーフルオロアルキルリン酸エステル類、パーフルオロアルキルカルボン酸塩類、パーフルオロアルキルベタイン類等のフッ素系界面活性剤などがあげられる。

これらの中でより具体的で好ましい浸透剤は、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、フッ素系界面活性剤であり、これらは浸透性を高める効果大きい。

有機カチオン性化合物含有溶液中へのこれらの浸透剤の添加量は、使用される浸透剤の種類により幾分異なるが30重量%以下、好ましくは0.001~30重量%より好ましくは0.1~15重量%くらいが適当である。

さらに他に、有機カチオン性化合物含有溶液に添加しうるものとしては、通常のインクジェット記録方法に用いられるインクに従来より添加されるものが同様に使用できる。例えば、粘度調整剤、防腐剤(防腐防霉剤を含む)、

pH調整剤、紫外線吸収剤などがある。

粘度調整剤としては、多価アルコールの使用がノズル部の目詰り防止効果をもち併せていることから特に望ましい。多価アルコールの例としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。これらの多価アルコールの添加量は0~70重量%が適当であり特に好ましくは5~35重量%である。多価アルコール以外の粘度調整剤としては、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのエステル類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等の複素環水溶性化合物等があげ

られ、これら粘度調整剤は前記有機カチオン性化合物を良く溶解することのできるものが望ましいことから特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンの使用が有利である。

防腐剤としてはデヒドロ酢酸塩、ソルビン酸塩、安息香酸塩、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、2,4-ジメチル-6-アセトキシ-m-ジオキサン、1,2-ベンズチアゾリン-3-オン「の化合物をあげることができる。

pH調整剤には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリ類、水酸化アンモニウム、水酸化第四級アンモニウム、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が用いられる。更にpHの緩衝性を得るためにリン酸ナトリウム、ショウ酸ナトリウムのような塩類を添加することができる。有機カチオン性化合物含有溶液のpH値は、用

いた有機カチオン性化合物が沈澱を生じないこと、有機カチオン性化合物含有溶液がそれに接する部材を浸さないこと等を考慮して決められるべきであり、システムを構成する部材、用いる有機カチオン性化合物により適当なpH値を選択しなければならない。従って、有機カチオン性化合物含有溶液のpH値は5~14好ましくは12以上が適当である。pH=12以上にすることにより、有機カチオン性化合物含有溶液の記録媒体への吸収速度及び後に付着されるインクの吸収速度が速くなり有利である。

次にアニオン性基を有する染料を含有するインクについて述べると、ここでの染料は有機カチオン性化合物の陽イオンと結合して溶媒に不溶又は難溶の塩を形成するものであればよく、特に分子中に $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ 、 $-O^-$ のアニオン性基を有する染料が用いられる。カラーインデックの分類に従えば、酸性染料、反応性染料、直接染料がこれらの酸性基を有

するものである。

具体的な染料の例としては、次のものを挙げることが出来る。

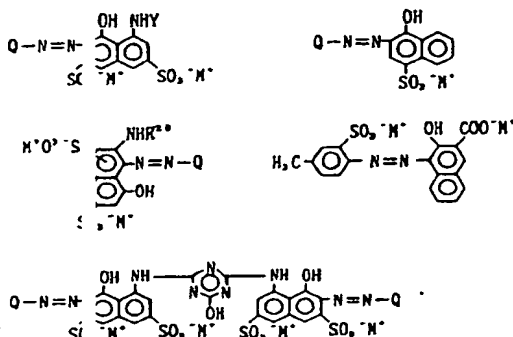
酸性染料としてはC.I.アシッド・イエロー17, C.I.アシッド・イエロー23, C.I.アシッド・イエロー42, C.I.アシッド・イエロー44, C.I.アシッド・イエロー79, C.I.アシッド・イエロー142, C.I.アシッド・レッド31, C.I.アシッド・レッド42, C.I.アシッド・レッド52, C.I.アシッド・レッド82, C.I.アシッド・レッド87, C.I.アシッド・レッド92, C.I.アシッド・レッド134, C.I.アシッド・レッド249, C.I.アシッド・レッド254, C.I.アシッド・レッド289, C.I.アシッド・ブルー1, C.I.アシッド・ブルー9, C.I.アシッド・ブルー15, C.I.アシッド・ブルー59, C.I.アシッド・ブルー93, C.I.アシッド・ブルー249, C.I.アシッド・ブラック2, C.I.フード・ブラック2などが例示できる。

直接染料としてはC.I.ダイレクト・イエロー33, C.I.ダイレクト・イエロー44, C.I.ダイレクト・イエロー50, C.I.ダイレクト・イエロー86, C.I.ダイレクト・イエロー144, C.I.ダイレクト・オレンジ26, C.I.ダイレクト・オレンジ102, C.I.ダイレクト・レッド4, C.I.ダイレクト・レッド95, C.I.ダイレクト・レッド242, C.I.ダイレクト・レッド9, C.I.ダイレクト・レッド17, C.I.ダイレクト・レッド28, C.I.ダイレクト・レッド81, C.I.ダイレクト・レッド83, C.I.ダイレクト・レッド89, C.I.ダイレクト・レッド225, C.I.ダイレクト・レッド227, C.I.ダイレクト・ブルー15, C.I.ダイレクト・ブルー76, C.I.ダイレクト・ブルー86, C.I.ダイレクト・ブルー200, C.I.ダイレクト・ブルー201, C.I.ダイレクト・ブルー202, C.I.ダイレクト・ブラック19, C.I.ダイレクト・ブラック22, C.I.ダイレクト・ブラック32, C.I.ダイレクト・ブラ

ック51 C. I.ダイレクト・ブラック154などが例示される。

反応性染料としてはC. I.リアクティブ・イエロー-17, C. I.リアクティブ・レッド6, C. I.リアクティブ・ブルー2などが例示される。

その他、本発明においてはマゼンタ染料として高調の下記の染料も有効に使用しうる。



(但し、Qは低級アルキル基、スルホン基、カルボキシ基、ハロゲン基を含むベンゼン環を表わす。)

一般のインクジェット記録方法とは逆に、染料1分子当りのアニオン性基の数が多ほど耐水性が向上するため、アニオン性基数の増加により高い溶解性を染料に与えることができる。従って、本発明方法に使用できる染料は上記のカラー・インデックスに記載されたものに限定されるものではない。

これら染料のインク中の含有量は0.2～20重量%好ましくは0.5～7重量%である。

インクはこれら染料を水、有機溶媒(メタノール、エタノールのごときアルコール類; アセトン、メチルエチルケトンのごときケトン類など)等の溶媒に溶解させて調製される。これら溶媒のうち染料の溶解性、安定性を配慮すると水の使用が最も好ましい。

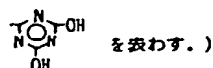
先に触れたように、有機カチオン性化合物含有液に浸透剤を添加させておくようにすればインクの乾燥性は向上するが、このインクの乾燥性を一層向上せしめるためにはインク中にも浸透剤を加えて、インクの表面張力

R<sup>1</sup>は水素又は低級アルキル基を表わす。

M<sup>+</sup>はLi<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>又はN<sup>+</sup>を表わす。



(R<sup>1</sup>は水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、水酸基又はハロゲン)又は



一般のインクジェット記録方法では得られた画像の耐水性を得るために使用できる染料が限定されてしまう。すなわち、耐水性の点からは一般には直接染料を用いることになるが、本発明方法においては、耐水性は有機カチオン性化合物により高められるので、酸性染料のように溶解性が高く目詰りを生じにくい染料、より色調の優れた染料を用いることができる。また、本発明方法においては、一

を50dyne/cm以下にすることが特に好ましい。浸透剤としては有機カチオン性化合物含有液に必要により添加されるものと同様なものを用いることができる。インクへの浸透剤の添加量は、表面張力が低下し過ぎて印字が不能になったり、画像のにじみが生じたり、ドット径の広がりが大きくなり過ぎない範囲で選択すべきであり、従って、表面張力としては30～50dyne/cmの範囲となる量で浸透剤が添加されるのが望ましい。

その他、通常のインクジェット記録方法でのインクに加えられているものと同様な添加物が本発明方法でのインクにも添加されてよく、これには前記の有機カチオン性化合物含有液の説明で記載した多価アルコール等の保湿剤、粒度調整剤、防腐剤、pH調整剤などがあげられる。

記録媒体は特に限定されるものではなく、従来から使用されているサイズ加工のないかあるいは弱サイズの紙、一般に上質紙として

市販されているサイズ加工された紙、中質紙、和紙、木綿、アセテート、ナイロン等の繊維およびそれらの繊維でつくられた織物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース等の親水性の高分子化合物を表面に塗布したポリエステル、ポリカーボネート等のプラスチックフィルムが記録媒体の例として挙げられる。乾燥性の点から特に本発明方法で好ましいのは、サイズ加工された紙および織物に対して印字を行なう場合である。

本発明のインクジェット記録方法は、これら有機カチオン性化合物含有溶液（有機カチオン性化合物を含有する無色又は淡色の液体）、インク（アニオン性基を有する染料を含有するインク）および記録媒体を用い、先ず、有機カチオン性化合物含有溶液をインクによって印字を行なうのに先立って（望ましくは印字を行なう直前に）記録媒体に付着せしめ、特に記録媒体を加熱したり強制的な乾燥を行

なうことなく、有機カチオン性化合物含有溶液を付着せしめた部分に前記のインクを付着せしめることによって、染料中のアニオン性基と有機カチオン性化合物中のカチオン性基とが結合して溶媒に不溶又は難溶の塩が形成され、これが画像として表われるというものである。

有機カチオン性化合物含有溶液を記録媒体に付着せしめる方法としては、スプレー、ローラーにより記録媒体の全面に有機カチオン性化合物含有溶液を付着せしめる方法、記録媒体を有機カチオン性化合物含有溶液に浸漬した後スクイズローラー等により余剰の有機カチオン性化合物含有溶液を絞り取る方法などが考えられるが、有機カチオン性化合物含有溶液を後にインクが付着される部分にのみ選択的に付着させかつその溶液を均一に塗布しうるインクジェット方式により行なわれるのが最も好ましい。

ただし、有機カチオン性化合物含有溶液を

インクジェット方式により付着せしめる場合にも、有機カチオン性化合物含有溶液の1滴が記録媒体上で形成するドット径と、インクの1滴がつくるドット径とがほぼ等しければ、有機カチオン性化合物含有溶液を選択的に付着せしめる時に、有機カチオン性化合物含有溶液の付着させる位置とインクが付着する位置とが完全に一致しなくてはならないので、両液の噴射位置の調整が困難である。従って（a）有機カチオン性化合物含有溶液を噴出するノズルの径をインクの噴出するノズルの径より大きくする、（b）有機カチオン性化合物含有溶液の粘度をインクの粘度よりも低くしてインクと同条件で吐出せしめた時にインク滴よりも有機カチオン性化合物含有溶液の滴の径が大きくなるようにする、等の方法により有機カチオン性化合物含有溶液の記録媒体上の有機カチオン性化合物含有溶液のドット径をインクのドット径と比較して大きくする方が好ましい。あるいは（c）有機カ

チオン性化合物含有溶液とインクとのドット径に差をつけることが困難な場合にはインクの印字信号を処理することにより、インクが印字される部分よりも例えば1ドット分画像の周辺に余分に有機カチオン性化合物含有溶液を付着する方法が好ましい。

有機カチオン性化合物含有溶液が無色又は淡色でなければならない一つの理由は、前記のとおり、有機カチオン性化合物含有溶液がインクの付着により形成される画像の周辺にも付着せしめるためである。有機カチオン性化合物含有溶液が無色又は淡色でなければならないもう一つの理由は、印字された（形成された）画像がインクだけで印字したものとほぼ同一にするためである。そうしたことから、これらが問題とならない範囲で有機カチオン性化合物含有溶液は実質的に無色又は淡色であればよく、換言すれば、画像周辺への有機カチオン性化合物含有溶液の付着が認識できない程度、特にカラー画像を形成した場

合に、再現が不良とならない程度に無色又は淡色であれば良い。

有機カチオン性化合物含有溶液を記録媒体に付着せしめ、続いてインクを付着させるまでの時間は印字品質（画像品質）に影響を与える主要な要因である。この時間は有機カチオン性化合物含有溶液およびインク滴の量、液滴の飛行速度、有機カチオン性化合物含有溶液が記録媒体中への浸透速度、インクの表面張力等の要因により適当な範囲を与えられる。最も好ましいのは有機カチオン性化合物含有溶液が記録媒体に浸透し、記録媒体表面に見かけ上有機カチオン性化合物含有溶液がなくなくなった直後からその数秒後の間にインク滴が付着されることである。インク滴を付着するときに有機カチオン性化合物含有溶液が記録媒体表面に残っていると、インクの飛散による画像周辺の汚れが発生したり、インクが有機カチオン性化合物含有溶液側に移行して画像こじみが生じたりし易い。逆に、有機カ

チオン性化合物含有溶液の付着から時間が経過し過ぎると、有機カチオン性化合物含有溶液中のカチオン性基とインク中の染料のアニオン性基と反応が遅くなったり、有機カチオン性化合物含有溶液中の浸透剤の効果が小さくなりインクの乾燥が遅くなったりしてしまう。

インクが付着する時の有機カチオン性化合物含有溶液の付着状態を制御するためには、プリンターにおける有機カチオン性化合物含有溶液を吐出せしめるヘッドとインクを吐出せしめるヘッドとの相対位置の調整、有機カチオン性化合物含有溶液への浸透剤の付加量の調整を行なえば良い。

有機カチオン性化合物含有溶液およびインクを記録媒体に付着せしめるには、種々提案されているインクジェット方式を用いることができる。これらの方式については例えば前田 淳次氏の提案に係るテレビジョン学会誌37 (7)540(1983)にも記載されている。代表的

な方式は荷電量制御形の連続噴射方式；カイザー式、グールド式、バブルジェット式、ステーク式などのオンデマンド方式である。

なお本発明に類似したものとして特開昭54-43713号公報に記載された方法があるが、これは本質的にガラス上で2液硬化型の成分の組合わせにより反応させ固着させるというものである。加えて、ここでインクは油性であり、かつ、実施例に記載されているイソシアネートあるいはエポキシ基等は本質的に不安定であり、ノズル目詰まり等の点で一般プリンターには不適である。

#### 実施例

（ここでの％は重量基準である。）

まず下記の処方によって6種の有機カチオン性化合物含有溶液、19種のインク（5種のイエローインク、7種のマゼンタインク、5種のシアンインク、2種の黒色インク）を調製した。

#### （有機カチオン性化合物含有溶液 P-1）

ポリアリルアミン	5.0%
グリセリン	10.0%
エチレングリコール	11.0%
ジエチレングリコール	20.0%
ジエチレングリコール モノブチルエーテル	12.0%
デヒドロ酢酸ソーダ	0.1%
精製水	残部

#### （有機カチオン性化合物含有溶液 P-2）

ポリエチレンイミン	3.0%
グリセリン	10.0%
ジエチレングリコール	23.0%
ジエチレングリコール モノフェニルエーテル	5.0%
デヒドロ酢酸ソーダ	0.1%
精製水	残部

#### （有機カチオン性化合物含有溶液 P-3）

前記 P-1 のポリアリルアミンにかえて第四級ポリマー（N-トリメチルアミノメチルポリスチレン：前記式(10)で  $m=1$ 、 $R^+=$

$R^* = R' = -CH_3$ としたもの)を用いたもの。

(有量カチオン性化合物含有溶液 P-4)

前記 P-2 のポリエチレンイミンにかえて  
テトラエチレンペンタミンを用いたもの。

(有量カチオン性化合物含有溶液 P-5)

トリジメチルジアル ルニモニウム塩酸塩	4.0%
グリセリン	10.0%
エチレングリコール	11.0%
ジエチレングリコール	32.0%
デヒドロ酢酸ソーダ	0.1%
精製水	残部

(但し NaOH で pH=13.5 に調整した。)

(有量カチオン性化合物含有溶液 P-6)

テリアリルアミン	4.0%
グリセリン	5.0%
エチレングリコール	25.0%
プロピレングリコール モノブチルエーテル	1.0%
精製水	残部

(但し  $(C_4H_9)_4NOH$  で pH=13.5 に調整した。)

(イエローインク Y-1)

C. I. アシッド・イエロー-23	3.0%
グリセリン	10.0%
エチレングリコール	15.0%
ジエチレングリコール	24.0%
ジエチレングリコール モノブチルエーテル	4.0%
デヒドロ酢酸ソーダ	0.3%
精製水	残部

(イエローインク Y-2)

C. I. フード・イエロー-3	3.0%
グリセリン	10.0%
エチレングリコール	15.0%
ジエチレングリコール	26.0%
プロピレングリコール モノブチルエーテル	2.0%
デヒドロ酢酸ソーダ	0.3%
精製水	残部

(イエローインク Y-3)

前記インク Y-1 の C. I. アシッド・イエロー-23 にかえて C. I. ダイレクト・イエロー-142

を用いたもの。

(イエローインク Y-4)

C. I. アシッド・イエロー-17	3.0%
グリセリン	10.0%
エチレングリコール	15.0%
ジエチレングリコール	28.0%
デヒドロ酢酸ソーダ	0.3%
精製水	残部

(イエローインク Y-5)

C. I. アシッド・イエロー-23	3.0%
グリセリン	5.0%
ジエチレングリコール	22.0%
ジエチレングリコール モノブチルエーテル	3.0%
2-ピリジンチオール-1- オキシナトリウム	0.2%
精製水	残部

(マゼンタインク M-1)

前記インク Y-1 の C. I. アシッド・イエロー-23 にかえて C. I. アシッド・レッド 92 を用いたもの。

(マゼンタインク M-2)

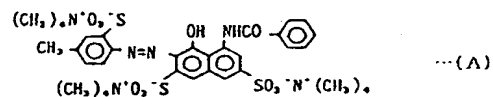
前記インク Y-2 の C. I. フード・イエロー-3 にかえて C. I. アシッド・レッド 254 を用いたもの。

(マゼンタインク M-3)

前記インク Y-1 の C. I. アシッド・イエロー-23 にかえて C. I. アシッド・レッド 35 を用いたもの。

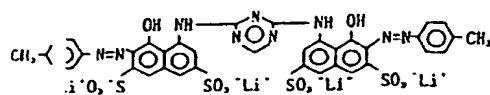
(マゼンタインク M-4)

前記インク Y-2 の C. I. フード・イエロー-3 にかえて下記構造式 (A) の染料を用いたもの。



(マゼンタインク M-5)

前記インク Y-1 の C. I. アシッド・イエロー-23 にかえて下記構造式 (B) の染料を用いたもの。



…(B)

(マゼンタインク M-6)

前記インク Y-4 の C.I. アシッド・イエロー 17 にかえて C.I. アシッド・レッド 35 を用いたもの。

(マゼンタインク M-7)

前記インク Y-5 の C.I. アシッド・イエロー 23 にかえて上記構造式 (A) の染料を用いたもの。

(シアニンインク C-1)

前記インク Y-1 の C.I. アシッド・イエロー 23 にかえて C.I. ダイレクト・ブルー 86 を用いたもの。

(シアニンインク C-2)

前記インク Y-1 の C.I. アシッド・イエロー 23 にかえて C.I. ダイレクト・ブルー 9 を用いたもの。

また、これらとは別に 1 種の有機カチオン性化合物含有溶液 (Q-1) と、4 種のインク (イエローインク Y'、マゼンタインク M'、シアニンインク C' 及び黒色インク B 2') を調製した。

(有機カチオン性化合物含有溶液 Q-1)

ポリアリルアミン	4.0%
グセリン	10.0%
エチレングリコール	11.0%
ジエチレングリコール	32.0%
精製水	43.0%

(但し NaOH で pH=8.0 に調整した。)

(イエローインク Y')

C.I. アシッド・イエロー 23	3.0%
グセリン	10.0%
エチレングリコール	15.0%
ジエチレングリコール	14.0%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	14.0%
デヒドロ酢酸ソーダ	0.3%
精製水	残部

(シアニンインク C-3)

前記インク Y-2 の C.I. フード・イエロー 3 にかえて C.I. ダイレクト・ブルー 86 を用いたもの。

(シアニンインク C-4)

前記インク Y-4 の C.I. アシッド・イエロー 17 にかえて C.I. ダイレクト・ブルー 86 を用いたもの。

(シアニンインク C-5)

前記インク Y-5 の C.I. アシッド・イエロー 23 にかえて C.I. ダイレクト・ブルー 249 を用いたもの。

(黒色インク B 2-1)

前記インク Y-1 の C.I. アシッド・イエロー 23 にかえて C.I. フード・ブラック 2 を用いたもの。

(黒色インク B 2-2)

前記インク Y-5 の C.I. アシッド・イエロー 23 にかえて C.I. アシッド・ブラック 72 を用いたもの。

(このインク Y' は前記インク Y-1 中のジエチレングリコールモノブチルエーテルを増量したものである。)

(マゼンタインク M')

前記インク Y' の C.I. アシッド・イエロー 23 にかえて C.I. アシッド・レッド 92 を用いたもの。

(シアニンインク C')

前記インク Y' の C.I. アシッド・イエロー 23 にかえて C.I. ダイレクト・ブルー 86 を用いたもの。

(黒色インク B 2')

前記インク Y' の C.I. アシッド・イエロー 23 にかえて C.I. フード・ブラック 2 を用いたもの。

これら有機カチオン性化合物含有溶液及びインクを用い、カイザー型オンディマンドインクジェットプリンター或いは荷電制御型インクジェットプリンターによって表 1 に示したとき印字を市販の上質紙に行なった。

表 - 1

No.	印字方式	有機カチオン性化合物含有溶液	イ ン ク			
			イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
1	・	P-1	Y-1	M-1	C-1	B <sub>1</sub> -1
2	・	P-2	Y-2	M-2	C-3	B <sub>1</sub> -1
3	・	P-3	Y-3	M-3	C-2	B <sub>1</sub> -1
4	・	P-4	Y-4	M-6	C-4	B <sub>1</sub> -1
5	・	P-5	Y-2	M-2	C-2	B <sub>1</sub> -1
6	・	P-1	Y-3	M-4	C-2	B <sub>1</sub> -1
7	・	P-3	—	M-5	—	—
8	・	P-6	Y-5	M-7	C-5	B <sub>1</sub> -2
9	・	なし	Y-1	M-1	C-1	B <sub>1</sub> -1
10	・	なし	Y-5	M-7	C-5	B <sub>1</sub> -2
11	・	Q-1	Y-1	M-1	C-1	B <sub>1</sub> -1
12	・	なし	Y'	M'	C'	B <sub>1</sub> '
13	・	Q-1	Y-4	M-6	C-4	—
14	・	Q-1	—	M-5	C-4	—

注1) 印字方式で、Oとあるのはオンディマン  
方式、Cとあるのは荷電制御方式を意味

ヘッド部31Y, 31M, 31C, 31B<sub>1</sub>に供給され、画像信号に応じてヘッドに取り付けられた電圧素子(図示せず)に電圧が印加されて記録紙(記録媒体)4上に画像が形成される。図中、Sはプラテンである。

有機カチオン性化合物含有溶液を噴射するためのヘッド31Pはキャリッジ1のインク用のヘッド31y, 31m, 31c及び31bの下部に取り付けられており、記録媒体4が上方に走査されるため、相対的に有機カチオン性化合物含有溶液がインクよりも先に記録媒体4に付着されるように設計されている。また、有機カチオン性化合物含有溶液はイエローマゼンタ、シアン、ブラックのいずれかの画像が印字される部分の画像に対応し、その画像の周辺に1ドット分だけ余分に吐出されるように信号が処理される。第4図は有機カチオン性化合物含有溶液の付着部分

している。ここで、これらプリンターの概略は次のとおりである。

#### (1) カイザー型オンディマンディンクジェットプリンター

直径60 $\mu$ mのノズルおよびインク室、励振子を9個有するヘッドを5個準備し、それぞれ有機カチオン性化合物含有溶液、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク、ブラックインクの噴射を行なうのに使用した。第1図はプリンターキャリッジ部の平面図、第2図はキャリッジ部の側面図、第3図はヘッド(1個)の正面図である。キャリッジ1はシャトル2上を走査(第1図に示した矢印方向に走査)され、キャリッジ1上に設けられた有機カチオン性化合物含有溶液用カートリッジ3Pから有機カチオン性化合物含有溶液がそのヘッド部31Pに供給され、また、インク用カートリッジ3Y, 3M, 3C及び3B<sub>1</sub>よりインクがそれぞれの

(P)にインクが付着され画像(I)が形成された状態を示している。

#### (2) 荷電制御型インクジェットプリンター

第5図のような2値荷電制御型インクジェット・ユニットを5個用意し、第6図に示すプリンターで印字を行なった。キャリッジ1内の各インク用のプリントヘッドの配置は第7図のようにした。ノズルは直径25 $\mu$ mのものを、粒子化周波数は132KHzとした。

注2) No.11, No.13及びNo.14は参考例である。No.9, No.10及びNo.12は比較例である。なお、No.14は有機カチオン性化合物含有溶液用ヘッドにM-6又はC-4のインクを入れておき、Q-1液をイエローインク用ヘッドに入れて印字したもの(インクによる印字後、耐水化剤の入った液を付着させるもの)である。

印字結果は表-2のとおりであった。



表 - 2

	画像濃度			耐水性			乾燥時間 (sec)	画像 にじみ	色調	画像の 鮮明性	インクの表面張力 (dyn/cm (25℃))
	Y	M	C	Y	M	C					
1	0.77	1.05	1.08	8	7	3	5	○	○	○	39~41
2	0.73	1.03	1.08	1.07	5	4	2	○	○	○	42~44
3	0.73	1.01	1.05	1.07	2	14	3	11	○	○	39~41
4	0.76	0.96	1.05	1.05	16	13	9	○	○	○	52~57 (Blackを除く)
5	0.71	1.03	1.07	1.05	8	5	3	10	○	○	40~43
6	0.72	1.01	1.06	1.07	4	3	5	○	○	○	40~42
7	-	1.00	-	-	-	0	-	○	○	○	39
8	0.73	0.99	1.04	1.03	7	3	2	8	○	○	42~44
9	0.68	0.93	0.92	0.98	57	30	48	45	○	×	39~41
10	0.70	0.89	1.00	0.99	62	65	58	48	○	×	42~44
11	0.69	0.95	0.94	0.98	6	5	2	5	○	×	39~41
12	0.65	0.90	0.88	0.92	53	26	45	40	○	○	31~33
13	0.74	0.99	1.05	-	8	7	4	-	○	×	52~57
14	-	0.93	0.98	-	-	5	2	-	○	×	55~57

ものを○、またこれらに明らかな差があるものを×とした。

- 注7) 画像の鮮明性は2色重ねのベタ画像部で画像周辺のインクの流れ出しの有無を目視で判定し、流れのあるものを×、流れのないものを○とした。
- 注8) ノズルの目詰りテストは印字した後、印字操作を休止したままで20℃、65%RHの環境で2か月間放置し、放置後再び正常な印字が可能か否かを調べた。○は目詰りなし、×は目詰りありを表わしている。
- 注9) 保存性はインクおよび有機カチオン性化合物含有溶液をポリエチレン製の容器に入れ、20℃、4℃、20℃、50℃、70℃のそれぞれの条件下で3か月間保存し、保存前後の粘度、表面張力、電気伝導度の変化、および沈降物析出の有無を調べた。○は保存性良好、×は保存性不良を表わし

注1) Yはイエロー画像、Mはマゼンタ画像、Cはシアン画像、B L (Black) は黒色画像を表わしている。

注2) 画像濃度はベタ部をマクベス濃度計で測定した。

注3) 画像の耐水性は画像サンプルを30℃の水に1分間浸漬し、浸漬前後の画像濃度をマクベス濃度計で測定し、下式により退色率を求めた。

$$\left(1 - \frac{\text{浸漬後の主色濃度}}{\text{浸漬前の主色濃度}}\right) \times 100(\%)$$

注4) 乾燥時間は印字後濾紙にインクが転写しなくなるまでの時間を測定した。

注5) 画像にじみはフェザリングの有無を目視にて判定した。×はフェザリングあり、○はフェザリングなしを意味している。

注6) 色調は目視で判定し、ここで有機カチオン性化合物含有溶液の付着が認められるか、ほとんど認められないこと、及び、なしと色調に大差ない

ている。

#### (効果)

本発明のインクジェット記録方法によれば下記のような効果がもたらされる。

- (イ) インク中の染料と有機カチオン性化合物含有溶液中のカチオン性基とが結合し、有機カチオン性化合物を媒介として染料が結合し、水不溶の集合体を形成するため、画像の耐水性が著しく向上する。
- (ロ) 染料が集合体となるため、染料が紙の内部まで浸透せずに紙の表面近傍にとどまるため、画像の鮮明性、濃度が向上する。また紙の表面方向にも溶媒が浸透するのみで染料が拡がらないためシャープネスがよく、解像度の高い画像が得られる。
- (ハ) 染料が集合体となるため上記のように紙の面方向への色材の浸透が迎えられないため、表面張力が低く乾燥し易いインクを用いても画像にじみを生じない。従って乾燥性を向上できる。

(ニ)：機カチオン性化合物含有溶液中の浸透剤により表面張力の高いインクを用いても乾燥性は高まる。

(ホ)：染料と有機カチオン性化合物との集合体の耐光性は染料が集合体を形成しない場合に比較して向上する(但し、理由は明らかになっていない)。

(ハ)：水性を考慮せずにインクに使用する染料が選ばれるため耐ノズル目詰り性、色調の改良が可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はカイザー型オンディマンドインクジェットプリンターのキャリッジ部の平面図、第2図はその側面図、第3図はインクヘッドの正面図である。

第4図は記録媒体上に画像形成(印字)がなされた様子を表わした図である。

第5図は2値荷電制御型インクユニットの概略を示した図、第6図はこのユニットを採用したプリンターで印字を行なう様子を表わした図

である。

第7図はプリントヘッドの配置を示した図である。

- 1…キャリッジ
- 2…シャトル(キャリッジガイド)
- 21…キャリッジ送りネジ
- 3P…有機カチオン性化合物含有溶液カートリッジ
- 3Y…イエローインク用カートリッジ
- 3M…マゼンターインク用カートリッジ
- 3C…シアンインク用カートリッジ
- 3B<sub>L</sub>…黒色インク用カートリッジ
- 31…ヘッド
- 31P…有機カチオン性化合物含有溶液用ヘッド
- 31Y…イエローインク用ヘッド
- 31M…マゼンターインク用ヘッド
- 31C…シアンインク用ヘッド
- 31B<sub>L</sub>…黒色インク用ヘッド
- 4…記録媒体
- 5…プラテン(ドラム)

#### 6…インクポンプユニット

71…荷電電極

72…偏向電極

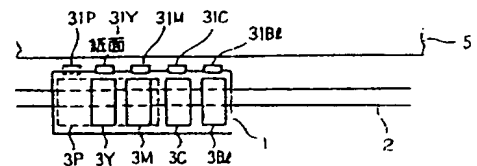
8…ガーター

特許出願人 株式会社リコー

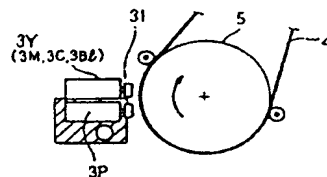
代理人 弁理士 佐田 守 雄 外1名



第1図



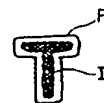
第2図



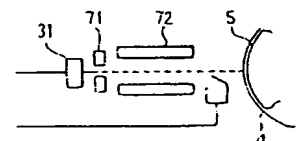
第3図



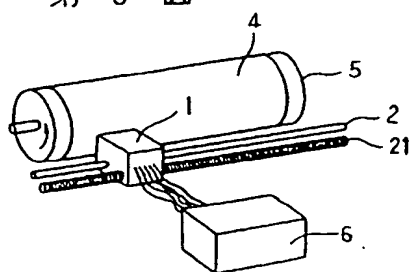
第4図



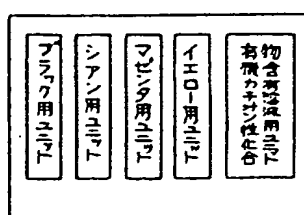
第5図



第 6 図



第 7 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**